

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-134207

(43)Date of publication of application : 30.04.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-296962

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 10.10.2002

(72)Inventor : HOSOYA YOSUKE
YAMAMOTO YOSHIKATSU
SATO TAKASHI

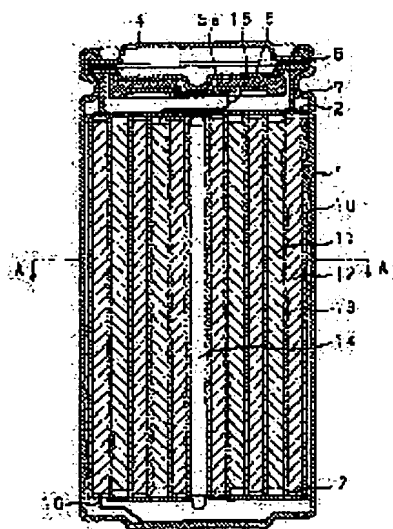
(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material which can realize a non-aqueous electrolyte secondary battery that has a high capacity and is superior in overdischarge resistance, and a lithium ion non-aqueous electrolyte secondary battery using this type of positive electrode active material.

SOLUTION: The positive electrode active material is made by mixing a second lithium transition metal complex oxide that has the same layered structure and has an average discharge voltage 0.05 V lower than the average discharge voltage of the first complex oxide with a first lithium transition metal complex oxide that has lithium and cobalt as a main component and has a layered structure.

Furthermore, the lithium ion non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode 11 containing the above positive electrode active material, a negative electrode 12 that uses as the negative electrode active material a material that can dope and dedope lithium ion, and a non-aqueous electrolyte having lithium ion conductivity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-134207

(P2004-134207A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

5 H O 2 9

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H O 5 0

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2002-296962 (P2002-296962)

(22) 出願日

平成14年10月10日 (2002. 10. 10)

(71) 出願人

000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人

100122884

弁理士 角田 芳末

(74) 代理人

100113516

弁理士 磯山 弘信

(72) 発明者

細谷 洋介

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者

山本 佳克

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

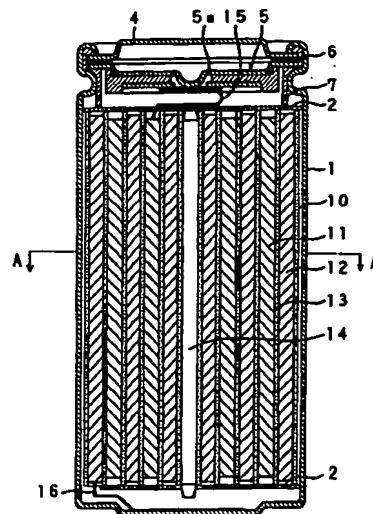
(修正有)

【課題】 高容量を有し過放電耐性に優れるリチウムイオン非水電解質二次電池を実現することができる正極活物質と、このような正極活物質を用いたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム及びコバルトを主成分とし、層状構造を有する第1のリチウム遷移金属複合酸化物に、同じく層状構造を有し、第1の複合酸化物の平均放電電圧よりも0.05V以上低い平均放電電圧を有する第2のリチウム遷移金属複合酸化物を混合して正極活物質とする。また、リチウムイオン非水電解質二次電池は、上記正極活物質を含む正極と11、リチウムイオンをドーブし且つ脱ドーブできる材料を負極活物質とする負極12と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質を備える。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム及びコバルトを主成分とし、層状構造を有する第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物と、

層状構造を有し、0.2C の電流値で 4.25V から 3.00V まで放電した際の平均放電電圧が上記第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物よりも 0.05V 以上低い第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物

を含有して成ることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項 2】

上記第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を 4～50% の割合で含有することを特徴とする
請求項 1 に記載の正極活物質。 10

【請求項 3】

リチウムイオンをドーブし且つ脱ドーブできる材料を正極活物質又は負極活物質とする正極及び負極と、

リチウムイオン伝導性を有する非水電解質

を備えたリチウムイオン非水電解質二次電池において、

上記正極活物質が、リチウム及びコバルトを主成分とし、層状構造を有する第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物と、

層状構造を有し、0.2C の電流値で 4.25V から 3.00V まで放電した際の平均放電電圧が上記第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物よりも 0.05V 以上低い第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 20

を含有して成るものであることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項 4】

上記第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を 4～50% の割合で含有することを特徴とする
請求項 3 に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池用の正極活物質に関する。詳しくは、過放電耐性に優れ、且つ高容量を有するリチウムイオン二次電池を実現し得る正極活物質と、このような正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に係わるものである。 30

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、急速に需要を拡大している。そして、これら電子機器の小型軽量化の進行に伴い、ポータブル電源として、電池、特に二次電池についてエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られることから、その期待が大きい。

【0003】

リチウムイオン電池に使用される正極活物質としては、層状岩塩構造を有するリチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、スピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物等が実用化されているが、それぞれに長所及び短所がある。

すなわち、リチウム・マンガン複合酸化物は容量が低く、高温保存特性が若干悪いという欠点があり、リチウム・ニッケル複合酸化物は結晶構造の安定性が若干低く、サイクル特性や耐環境性に劣るという欠点があるものの、原料の価格及び供給安定性の面ではリチウム・コバルト複合酸化物より優れており、今後が大いに期待され、研究が進められている。これに対し、リチウム・コバルト複合酸化物は、現状では、容量、コスト、熱的安定性等のバランスが最も良く、幅広く利用されている。

【0004】

40

50

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記リチウム・コバルト複合酸化物は、リチウム金属に対して、4.25 Vから3.000 Vの間で充放電を行うと、平均放電電圧が3.9～4.0 V程度の値を示す。このため、リチウム・コバルト複合酸化物を正極としたリチウムイオン電池が過放電状態となると、負極の電位が上昇して集電体に用いられる銅箔の溶解などを引き起こし、再び充電した際に容量が低下するといった悪影響が生じることから、保護回路等の外部素子によって放電終了時の電圧を規制するようにしており、小型化・低コスト化の障害となっていた。

【0005】

本発明は、リチウム・コバルト複合酸化物を正極とした従来のリチウムイオン電池における上記課題に鑑みてなされたものであって、高容量を有し過放電耐性に優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を実現することができる正極活物質と、このような正極活物質を用いたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供することを目的としている。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、リチウム・コバルト複合酸化物に対して、当該リチウム・コバルト複合酸化物よりも平均放電電圧が0.05 V以上低いリチウム遷移金属複合酸化物を混合し、正極活物質として用いることによって放電末期における正極電位が低下し、過放電に対する耐性が大幅に向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明の正極活物質は、リチウムイオン非水電解質二次電池に好適に用いられるものであって、リチウム、コバルトを主成分とし層状構造を有する第1のリチウム遷移金属複合酸化物と、層状構造を有し4.25 V～3.00 Vまで0.2 Cの電流値で放電した際の平均放電電圧が上記第1の複合酸化物よりも0.05 V以上低い第2のリチウム遷移金属複合酸化物を含有して成ることを特徴としている。

【0008】

また、本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を正極活物質とする正極と、同じくリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質とする負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質を備えた二次電池であって、上記正極活物質として、上記正極活物質、すなわちリチウム・コバルトを主成分とする上記第1のリチウム遷移金属複合酸化物と、当該第1の複合酸化物よりも平均放電電圧が0.05 V以上低い上記第2のリチウム遷移金属複合酸化物を含有して成る正極活物質が用いてあることを特徴としている。

【0009】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の正極活物質について詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記のない限り質量百分率を表わすものとする。

上記したように、本発明の正極活物質は、リチウム、コバルトを主成分とし層状構造を有する第1のリチウム遷移金属複合酸化物Aに対し、層状化合物であって4.25 V～3.00 Vまで0.2 Cの電流値で放電した際の平均放電電圧が上記複合酸化物Aよりも0.05 V以上低い第2のリチウム遷移金属複合酸化物Bを混合して成るものであって、このような複合酸化物の混合体を正極活物質として使用することにより、高容量で過放電耐性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0010】

本発明の正極活物質において使用される第1のリチウム遷移金属複合酸化物Aとしては、 LiCoO_2 等、リチウム及びコバルトを主成分とし、リチウムを挿入及び脱離することができ、層状構造を有する物質であることを要する。また、構成元素、例えばコバルトの一部、例えばモル比でその10%程度を、例えばAlやMg等の異種元素、あるいはNiやMn等の遷移金属元素で置換した材料を使用することも可能である。

なお、本発明において「リチウム及びコバルトを主成分とする」とは、当該複合酸化物中の (Li + Co) 含有量がモル比で 40% 以上であることを意味する。

【0011】

このようなリチウム遷移金属複合酸化物 A は、例えばコバルトを主成分とする酸化物に対して、炭酸リチウム等のリチウム源を混合し、空気雰囲気中において 600 ~ 1100 °C の温度範囲で焼成することにより得られる。なお、これらの元素を含有する複合水酸化物、複合炭酸塩、有機酸塩、酸化物等を原料として用いることも可能である。また、合成方法については、必ずしも上記の方法のみに限定されず、水熱合成などの任意の方法を適用することができる。

【0012】

一方、本発明において使用される第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 B としては、リチウムの挿入及び脱離が可能な層状化合物であって、4.25 V から 3.00 V まで 0.2 C の電流値で放電した際の平均放電電圧が上記複合酸化物 A より 0.05 V 以上低い物質であることを要する。このような値に平均放電電圧を規定した物質を混合することによって、放電末期の正極電位を低下させ、負極の電位上昇を抑制し、過放電耐性を向上させることができる。

【0013】

そして、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 B としては、上記の平均放電電圧が第 1 の複合酸化物 A より 0.05 V 以上低いものでさえあれば特に限定されることなく使用することができ、例えば、上記したリチウム・コバルト複合酸化物におけるコバルトの 20% 以上を Ni や Mn 等の遷移金属元素で置換した複合酸化物、すなわち $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (但し、 $x + y + z = 1$) で表わされるような酸化物を用いることができる。

【0014】

このような複合酸化物 B は、例えばニッケルを主成分とする無機塩の水溶液から共沈によって得た複合水酸化物に対して、水酸化リチウム等のリチウム源を混合し、空気雰囲気又は酸素雰囲気中において 600 ~ 1100 °C の温度範囲で焼成することによって得られる。なお、これらの元素を含有する複合炭酸塩、有機酸塩、酸化物等を原料として用いることも可能である。また、合成方法については、上記の方法のみに限定されず、前述の物性を実現できるものであれば固相合成、水熱合成などの任意の方法の適用が可能である。

【0015】

第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物 A と第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 B の混合は公知の混合方法によって行うことができ、一方の粒子に他方の粒子を付着させ、複合粒子化することも可能である。

そして、これら複合酸化物 A 及び B の混合比としては、混合酸化物 (酸化物 A + 酸化物 B) 中における第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 B の比率が 4% 以上 50% 未満であることが好ましい。すなわち、当該複合酸化物 B の比率が 4% 未満になると、正極電位の低下が不十分となって過放電耐性が低下してしまい、50% を超えると放電カーブが低電圧側にシフトし、通常使用時における電池容量が低下してしまう傾向があることによる。

【0016】

なお、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 B は、5 μm 以下の 1 次粒子が凝集して 2 次粒子を形成した粒子形状を有していることが好ましい。1 次粒子径が 5 μm を超えると、充放電に伴う膨張収縮によって粒子が破壊され、サイクル特性が低下する傾向がある。

【0017】

また、これらリチウム遷移金属複合酸化物 A 及び B は、粒子の平均粒径が 30 μm 以下であることが好ましく、さらには 2 ~ 30 μm の範囲であることがより好ましい。すなわち、粒径が 30 μm を超えると、これら複合酸化物同士の混合が不十分となり電極内に電位分布が生じて、所期の効果が十分に得られないことがあることによる。

【0018】

次に、本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池について説明する。

上記したように、この非水電解質二次電池は、上記第 1 及び第 2 のリチウム遷移金属複合

10

20

30

40

50

酸化物 A 及び B の混合物を正極活物質とする正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解質とを備えたものである。

【0019】

ここで、負極活物質としては、対リチウム金属 2.0 V 以下の電位で電気化学的にリチウムを吸蔵・放出（ドーブ・脱ドーブ）することができるものであれば使用することができる、その形状や種類には依存しないが、難黒鉛化性炭素、熱分解性炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類（天然黒鉛、人造黒鉛、グラファイト）、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成したもの）、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を使用することができる。

10

またこれ以外にも、アルミニウム、鉛、銅、インジウム、錫、ケイ素等、リチウムと合金を形成する金属、これらのリチウム合金や金属間化合物も利用可能である。酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等、比較的卑な電位でリチウムをドーブ・脱ドーブする酸化物や窒化物なども同様に使用可能である。更には、リチウムを吸蔵・放出できるポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーも使用可能である。

【0020】

なお、上述した炭素質材料や合金材料などへのリチウムのドーブは、電池作製後に電池内で電気化学的に行ってもよいし、電池作製後又は電池作製前に、正極又は正極以外のリチウム源から供給して電気化学的にドーブしてもよい。また、材料合成の際にリチウム含有材料として合成し、電池作製時には負極活物質に含有されている状態としてもよい。

20

【0021】

本発明の非水電解質二次電池において、正極又は負極は、代表的には、帯状乃至は矩形をなす集電体の両面に、上記の各活物質と結着剤を含む正極合剤又は負極合剤を被覆した正極合剤層又は負極合剤層を形成することにより作製される。ここで、集電体としては、集電機能を有する限り特に限定されず、形状的には、上記以外にも箔状、メッシュ及びエキスパンドメタル等の網状のものも用いられる。また、材質としては、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス及びニッケル等が用いられ、負極集電体にはリチウムと合金を形成しない銅箔、ステンレス及びニッケル箔が用いられる。

また、正極合剤又は負極合剤は、上記の活物質以外にポリビニルピロリドン等の公知の結着剤や、必要に応じてグラファイト等の導電剤など公知の添加剤を混合して得られる。正極合剤層又は負極合剤層の形成は、代表的には、集電体の両面に正極合剤又は負極合剤を塗布し、乾燥させることによって行われる。

30

【0022】

更に、本発明においては、高容量化などの要請から、代表的には、上述の如き正極及び負極、セパレータを代表的には帯状乃至は矩形状に形成し、かかる正極シートと負極シートとの間にセパレータを挿入した積層体シートを形成し、この積層体シートを巻回することによって作製した巻回電極を用いて電池を構成する。

なお、巻回の態様は特に限定されるものではなく、渦巻き状でも螺旋状でもよく、通常は多数回巻回して巻回電極を作製する。

40

【0023】

上記セパレータとしては、正極と負極とを分離して両者の物理接触による短絡を防止し得る機能を有すれば十分であるが、織布、不織布及び合成樹脂微多孔膜等が挙げられる。具体的には、微多孔性のポリエチレンやポリプロピレン製フィルムを用いることが好ましく、かかる微多孔性フィルムは高温で軟化して微孔を閉塞し、リチウムイオンの流出を抑制するので、過電流対策としても好適に使用できる。

なお、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度の関係から、セパレータの厚みはできる限り薄い方が好ましく、代表的には 50 μm 以下とすることが望ましい。

【0024】

次に、「非水電解質」については、本明細書では、電解質を非水媒体に分散ないし溶解し

50

たもの、及び固体電解質をいい、電解質をプロピレンカーボネートなどの非水溶媒に溶解した非水電解液の外、電解質をゲル状をなす非水分散媒（ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー）に溶解したゲル状電解質、及びリチウムイオン伝導性を有する固体電解質をいうものとする。

【0025】

ここで、非水溶媒に溶解させ又はゲル状非水分散媒に分散させる電解質としては、各種リチウム塩、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及びこれらの混合物を使用することができ、このうちでも特に LiPF_6 や LiBF_4 を使用することが好ましい。

10

【0026】

また、非水溶媒としては、従来の非水系リチウム電池と同様に非プロトン性溶媒、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタン、スルホラン、メチルスルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、プロピオニトリル、アセトニトリル、アニソール、ジエチルエーテル、酢酸エステル、酪酸エステル及びプロピオン酸エステル等を挙げることができる。

20

特に、電圧安定性の観点からは、プロピレンカーボネートやビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジブロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0027】

一方、ゲル状をなす非水分散媒としては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子材料が利用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデンやビニリデンフルオロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系高分子、ポリエチレンオキシドや同架橋体などのエーテル系高分子、またポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサン等のポリマーを使用することができる。特に、酸化還元安定性の観点からフッ素系高分子材料を用いることが望ましい。また、ポリマーの分子量としては、30万～80万程度が適当である。

30

なお、ポリマーへの電解質の分散は、代表的には、電解質を非水溶媒に溶解した非水電解液にポリフッ化ビニリデン等のポリマーを溶解させ、ゾル化させることにより行うことができる。このような高分子材料に電解質塩を含有させることによってイオン伝導性が付与される。

【0028】

更に、固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれをも用いることができ、無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウムなどの結晶質固体電解質や、 $\text{LiI} \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_6$ 系ガラス、 $\text{LiI} \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{S}_6$ 系ガラスなどリチウムイオン伝導性ガラスなどに代表される非晶質固体電解質が挙げられる。

40

また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物から成り、この高分子化合物としては、ポリエチレンオキシドや同架橋体などのエーテル系高分子、ポリメタクリレートエステル系、アクリレート系などを単独あるいは分子中に共重合、又は混合して用いることができる。

【0029】

本発明の非水電解質二次電池は、代表的には、上述の巻回電極を非水電解質とともに金属製やプラスチック製のケース等に收容して成るが、軽量性や薄さの観点からはフィルム状外装ケースに收容するのが好適であり、かかるフィルム状外装ケースを形成するラミネ

50

ートフィルム材料には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、熔融ポリプロピレン（PP）、無延伸ポリプロピレン（CPP）、ポリエチレン（PE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）及びポリアミド系合成高分子材料（商品名：ナイロン：Ny）等のプラスチック材料が用いられ、耐透湿性のバリア膜としてアルミニウム（Al）が用いられる。

【0030】

上記ラミネートフィルムの最も一般的な構成としては、外装層／金属膜（バリア膜）／シーラント層がPET／Al／PEのものを例示できる。また、この組み合わせに限らず、外装層／金属膜／シーラント層の構成において、Ny／Al／CPP、PET／Al／CPP、PET／Al／PET／CPP、PET／Ny／Al／CPP、PET／Ny／Al／Ny／CPP、PET／Ny／Al／Ny／PE、Ny／PE／Al／LLDPE、PET／PE／Al／PET／LDPE及びPET／Ny／Al／LDPE／CPP等の組み合わせを採用することもできる。なお、金属膜にAl以外の金属を採用し得ることはもちろんである。

10

【0031】

本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池は、上述のように、本発明の正極活物質を含む正極、負極及び非水電解質を必須の構成要件とするが、その電池形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネートシール型等の種々の電池形状を採用することができる。

また、より安全性の高い密閉型非水電解液二次電池を得るべく、過充電等の異常時には電池内圧上昇により作動して電流を遮断させる安全弁等の手段を備えたものであることが望ましい。

20

本発明の非水電解質二次電池は、上述した各種材料、特に特定の正極活物質を用いて構成されているので、高容量で、しかも過放電耐性に優れたものとなっている。

【0032】

本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池において、正極及び負極電極の作製に際しては、例えば、材料に公知の結着剤、導電性材料等を添加し溶剤を加えて塗布する方法、材料に公知の結着剤を添加し加熱して塗布する方法、材料単独あるいは導電性材料さらには結着剤と混合して成型等の処理を施して成型体電極を作製する方法などが採用されるが、これら方法のみに限定されないものではない。より具体的には、結着剤、有機溶剤等と混合されてスラリー状にした後、集電体上に塗布し、乾燥することによって作製することができる。あるいは、結着剤の有無に拘わらず、活物質に熱を加えた状態で加圧成型することによって所定強度を備えた電極を作製することも可能である。

30

【0033】

当該電池の作製方法としては、正負極間にセパレータを介して巻芯の周囲に捲回する作製方法や、電極とセパレータを順次積層する積層方式などを採用することができる。角型電池の作製に際して、捲回方式を採る場合にも本発明は有効である。

【0034】

次に、上述のリチウムイオン非水電解質二次電池の若干の実施形態につき、図面を参照して具体的に説明する。

40

図1は、本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池の一例を示す断面図である。同図に示すように、この非水電解質二次電池は、帯状をなす正極11と負極12とをセパレータ13を介して積層し、更に巻回して形成した巻回電極体10をその上下に絶縁板2を取り付けた状態で電池缶1に収容して成る。

また、電池缶1には、電池蓋4がガasket7を介してかしめて取り付けられており、この電池蓋4は正極リード15を介して正極11と電氣的に接続され、この電池の正極として機能する。一方、負極12は負極リード16を介して電池缶1の底部と電氣的に接続されており、電池缶1がこの電池の負極として機能する構成となっている。

【0035】

なお、この電池においては、巻回電極体10の中央部にセンターピン14が設けられ、電

50

流の遮断機能を果たし、ディスク板 5 a を有する安全弁 5 は、電池内部の圧力が上昇すると、正極リード 1 5 と電氣的に接続されている部位が変形して、電氣的接続を解除する安全装置である。

また、安全弁 5 と電池蓋 4 との間に配置された感熱抵抗素子 6 は、最大定格電流値を超えた充放電状態や電池が高温に曝された際に電流を遮断する電池内の素子として機能する。

【0036】

図 2 に上述した帯状正極 1 1 の構造を示す。同図に示すように、この帯状正極 1 1 は、帯状の正極集電体 1 1 a の両面（表面及び裏面）に、正極合剤層 1 1 b 及び 1 1 c を被覆して成る。

本発明の非水電解質二次電池においては、図示したように、正極合剤層 1 1 b 及び 1 1 c の端部同士を、この帯状正極 1 1 の両方又は一方の端部において長手方向に不揃いな配置とし、後述するように、電池反応に関与しない活物質量を低減して電池内部を有効に活用し、得られる非水電解質二次電池のエネルギー密度を向上させることが好ましい。

【0037】

また、帯状負極 1 2 は帯状正極 1 1 と同様の構造を有し、正極の場合と同様に、集電体の表裏面に被覆された負極合剤層の端部同士を側面から見て面一とならないように配置することにより、上記同様の効果が得られるが、負極構造は図示しない。

なお、正極及び負極の少なくとも一方につき、上記の合剤層端部処理を行うことにより上記の効果が得られるが、正極と負極の双方に合剤層端部処理を行ってもよい。

【0038】

図 3 は、図 1 に示した非水電解質二次電池を A-A 線で切断した断面図であり、巻回電極体 1 0 を示している。

同図において、巻回電極体 1 0 は、帯状負極 1 2、セパレータ 1 3（図示せず）、帯状正極 1 1 及びセパレータ 1 3（図示せず）の順に 4 層積層した積層体を渦巻き状に巻回して構成されており、帯状負極 1 2 が電極体 1 0 の内側（中央部）になるように配設されている。そして、帯状正極 1 1 及び帯状負極 1 2 については、各合剤層 1 1 c 及び 1 2 c が巻回電極体 1 0 の内側（中央側）に、合剤層 1 1 b 及び 1 2 b が外側に存在するように配置されている（図 2 参照）。

また一般に、このような巻回電極体においては、充電時にリチウムが析出して内部短絡するのを防止すべく、セパレータ 1 3（図示せず）を介して正極 1 1 と並列して存在する負極 1 2 の幅（図 1 で高さ）と長さ（巻回長）、即ち反応面積は、正極 1 1 の幅と長さ（反応面積）よりも大きくなるように形成される。

なお、この図に示す巻回電極体は、一般的な巻回形式によるものであり、帯状正極 1 1 及び帯状負極 1 2 の合剤層端部には処理が施されておらず、正極合剤層 1 1 b と 1 1 c の端部同士、負極合剤層 1 2 b と 1 2 c の端部同士は、側面から見て面一になっている。

【0039】

図 4 に、他の巻回形式によって形成された巻回電極体を示す。

同図に示す巻回電極体では、帯状負極 1 2 の一端、即ち巻回電極体の最外周を構成する端部において、負極合剤層が片面だけ形成されている。換言すれば、この巻回電極体の最外周では、負極の内側合剤層 1 2 c のみが形成されており、外側合剤層 1 2 b は形成されていない。なお、帯状正極 1 1 の両端には処理が施されておらず、両端において内側合剤層 1 1 c と外側合剤層 1 1 b とは面一である。

このような巻回形式を採用することにより、電池反応に実際に関与する正極合剤層部分と負極合剤層部分だけを電池内部に存在させることができるようになるので、電池内部の有効活用が可能となり、得られる非水電解質二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0040】

図 5 は、他の巻回形式を採用した巻回電極体を示すもので、帯状負極 1 2 の他端（最内周側端部）では外側合剤層 1 2 b のみが形成されており、且つ帯状正極 1 1 については、一端（最外周側端部）に内側合剤層 1 1 c のみが形成されている。なお、帯状負極 1 2 の一

10

20

30

40

50

端（最外周側端部）、帯状正極の他端（最内周側端部）では、合剤層は面一に形成されている。

このような巻回形式の採用によっても、上記同様に電池内部が有効活用され、得られる電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0041】

図6は、更に他の巻回形式を採用したものであり、帯状正極11の一端（最外周側端部）では内側合剤層11cのみが形成されており、他端（最内周側端部）で正極合剤層が面一になっているものである。なお、帯状負極12については、両端で負極合剤層が面一である。

更に、図7は、他の巻回形式を採用したものであり、帯状正極11の他端（最内周端部）では外側合剤層11b、一端（最外周端部）では内側合剤層11cのみが形成されている。帯状負極12については、両端で負極合剤層が面一である。

図6及び図7に示す巻回形式によっても、上記同様に電池内部が有効活用され、得られる電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0042】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本発明の正極活物質を用いた二次電池の過放電耐性については、円筒型電池を作製して評価した。

【0043】

（実施例1）

（1）第1のリチウム遷移金属複合酸化物Aの調製

市販の酸化コバルト及び炭酸リチウムを、Li及びCoのモル比が1.02:1.00となるように混合し、アルミナ製るつぼに入れ、乾燥空気の気流中で焼成した。得られた粉末を原子吸光分析法により定量分析した結果、 LiCoO_2 の組成が確認された。また、レーザー回折法により粒径を測定したところ、平均粒径は $15\mu\text{m}$ であった。さらに、この粉末のX線回折測定を行ったところ、得られた回折パターンは、International Center for Diffraction Data（以下、「ICDD」と略記する）の36-1004にある LiCoO_2 のパターンに類似しており、 LiCoO_2 と同様の層状構造を形成していることが確認された。

【0044】

以上のようにして作製されたリチウム遷移金属複合酸化物Aを86%、導電剤としてグラファイトを10%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（以下、「PVdF」と略記する）を4%混合し、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略記する）に分散させて合剤スラリーとした。そして、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機により圧縮して所定の寸法に打ち抜き、ペレットを得た。このペレットを正極、リチウム箔を負極とし、両者を公知の多孔性ポリオレフィンフィルムを介して積層し、直径20mm、高さ1.6mmのコインセルを作製した。ここで、電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合率比が1:1である混合溶液に、1モル/ dm^3 の濃度になるように LiPF_6 を溶解して調整した非水電解液を用いた。

そして、このように作製されたコインセルを4.250Vまで充電し、0.2Cの電流値で3.000Vまで放電したところ、平均放電電圧は、3.948Vであった。

【0045】

（2）第2のリチウム遷移金属複合酸化物Bの調製

市販の硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸マンガンの水溶液として、Ni、Co及びMnのモル比が0.60:0.20:0.20となるように混合し、十分攪拌しながらアンモニア水を滴下して複合水酸化物を得た。これを水酸化リチウムと混合し、酸素気流中、800℃で10時間焼成した後粉砕し、リチウム遷移金属複合酸化物Bを得た。得られた粉末を原子吸光分析法により分析したところ、 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}$

LiNiO_2 の組成が確認された。また、レーザー回折法により粒径を測定したところ、平均粒径は $12\ \mu\text{m}$ であった。さらに、この粉末の X 線回折測定を行ったところ、得られた回折パターンは、ICDD の 09-0063 にある LiNiO_2 のパターンに類似しており、 LiNiO_2 と同様の層状岩塩構造を形成していることが確認された。また、走査型電子顕微鏡により粉末を観察したところ、 $0.1\sim 4\ \mu\text{m}$ の 1 次粒子が凝集した形状の粒子となっていることが観察された。

【0046】

以上のようにして作製されたリチウム遷移金属複合酸化物 B を 86%、導電剤としてグラファイトを 10%、結着剤として PVdF を 4% 混合し、NMP に分散させて合剤スラリーとした。そして、このスラリーを厚さ $20\ \mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔に均一に塗布して乾燥後、ローラープレス機により圧縮して所定の寸法に打ち抜き、ペレットを得た。このペレットを正極、リチウム箔を負極とし、両者を公知の多孔性ポリオレフィンフィルムを介して積層し、直径 $20\ \text{mm}$ 、高さ $1.6\ \text{mm}$ のコインセルを作製した。ここで、電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合率比が 1:1 である混合溶液に、 $1\ \text{mol/dm}^3$ の濃度になるように LiPF_6 を溶解して調整した非水電解液を用いた。

このように作製されたコインセルを $4.250\ \text{V}$ まで充電し、 $0.2\ \text{C}$ の電流値で $3.000\ \text{V}$ まで放電したところ、平均放電電圧は、 $3.827\ \text{V}$ であった。

【0047】

(3) 正極活物質の調製

以上のようにして作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A 及びリチウム遷移金属複合酸化物 B を質量比率で 90:10 となるように混合して正極活物質とした。

【0048】

(4) 円筒型電池の作製

上記正極活物質を 86%、導電剤としてグラファイトを 10%、結着剤として PVdF を 4% 混合し、NMP に分散させて正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ $20\ \mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥後、ローラープレス機を用いて圧縮し、帯状正極を得た。

【0049】

次に、負極として、粉末状の人造黒鉛 90% に PVdF を 10% 混合し、NMP に分散させて負極合剤スラリーとし、このスラリーを厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布し、ローラープレス機で圧縮することによって帯状負極を得た。

【0050】

以上のように作製された帯状正極と帯状負極を多孔性ポリオレフィンフィルムを介して多数回巻回し、渦巻き型の電極体を作製した。この電極体をニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納し、当該電極体の上下両面に絶縁板を配置した。次いで、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して、電池蓋と電気的な導通が確保された安全弁の突起部に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶の底部に溶接した。

【0051】

一方、電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合率比が 1:1 である混合溶液に、 $1\ \text{mol/dm}^3$ の濃度になるように LiPF_6 を溶解して非水電解液を調製した。

そして、上述の電極体が組み込まれた電池缶内に、上記電解液を注入した後、絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、PTC 素子及び電池蓋を固定し、外径が $18\ \text{mm}$ で、高さが $65\ \text{mm}$ の円筒形をなす非水電解質二次電池を作製した。

【0052】

(実施例 2)

リチウム遷移金属複合酸化物 B の調製に際して、実施例 1 における原料の混合比率を変えらることによって、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ を作製し、同様に平均放電電圧を測定したところ、 $3.895\ \text{V}$ であった。

そして、得られたリチウム遷移金属複合酸化物 B と実施例 1 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A とを同様に混合して正極活物質としたのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

【0053】

(実施例 3)

リチウム遷移金属複合酸化物 A の調製に際して、実施例 1 における原料である酸化コバルトの一部を水酸化ニッケルとすることにより、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ を作製し、同様に平均放電電圧を測定したところ、3.911V であった。

そして、得られたリチウム遷移金属複合酸化物 A と実施例 1 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物 B とを同様に混合して正極活物質を得たのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返

10

し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

【0054】

(比較例 1)

リチウム遷移金属複合酸化物 B を混合することなく、実施例 1 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A のみから成る正極活物質を使用し、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

【0055】

(比較例 2)

リチウム遷移金属複合酸化物 B を混合することなく、実施例 3 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A のみから成る正極活物質を使用し、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

20

【0056】

(比較例 3)

リチウム遷移金属複合酸化物 B の調製に際して、実施例 1 における原料の混合比率を変えることによって、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を作製し、同様に平均放電電圧を測定したところ、3.919V であった。

そして、得られたリチウム遷移金属複合酸化物 B と実施例 1 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A とを同様に混合して正極活物質としたのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返

し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

【0057】

[過放電耐性の評価]

以上のようにして作製した実施例及び比較例それぞれの非水電解質二次電池について、環境温度 23℃、充電電圧 4.20V、充電電流 1000mA、充電時間 2.5 時間の条件で充電を行った後、放電電流 800mA、終止電圧 2.75V で放電を行い、初期容量を測定した。引き続き、過放電試験として 2.0Ω の抵抗を正負極間に接続し、定抵抗放電を 24 時間行った。その後、初期容量を求めた場合と同様の要領により過放電試験後の容量を測定し、初期容量との比として容量維持率を求めた。この結果を表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

30

区 分	正 極 活 物 質			過 放 電 耐 性					
	リチウム遷移金属複合酸化物		平均放電電圧 (V)	混合比率 (A : B)	初期容量 (mAh)	過放電後容量 (mAh)	容量維持率 (%)		
	A	B							
実施例 1	LiCoO ₂	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	3.948	3.827	0.121	90:10	1890	1780	94.2
実施例 2	LiCoO ₂	LiNi _{0.35} Co _{0.25} Mn _{0.4} O ₂	3.948	3.895	0.053	90:10	1880	1730	92.0
実施例 3	LiCo _{0.8} Ni _{0.2} O ₂	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	3.911	3.827	0.084	90:10	1900	1810	95.3
比較例 1	LiCoO ₂	—	3.948	—	—	100:0	1860	1310	70.3
比較例 2	LiCo _{0.8} Ni _{0.2} O ₂	—	3.911	—	—	100:0	1890	1350	71.4
比較例 3	LiCoO ₂	LiCo _{0.8} Ni _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	3.948	3.919	0.029	90:10	1880	1500	79.8

【 0 0 5 9 】

以上の結果より、第1のリチウム遷移金属複合酸化物Aに、第2のリチウム遷移金属複合酸化物Bを混合することにより過放電特性が向上することが確認された。また、これら複

10

20

30

40

50

合酸化物 A と B の平均放電電圧の差が小さい場合には十分な効果が得られず、平均放電電位の差が 0.05 V 以上のときに良好な結果が得られることが判明した。

【0060】

(実施例 4)

実施例 1 において作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B との混合比率を質量比で 98 : 2 として正極活物質を得たのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

【0061】

(実施例 5)

実施例 1 において作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B との混合比率を質量比で 96 : 4 として正極活物質を得たのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

10

【0062】

(実施例 6)

実施例 1 において作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B との混合比率を質量比で 70 : 30 として正極活物質を得たのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

【0063】

(実施例 7)

実施例 1 において作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B との混合比率を質量比で 50 : 50 として正極活物質を得たのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

20

【0064】

(実施例 8)

実施例 1 において作製したリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B との混合比率を質量比で 40 : 60 として正極活物質を得たのち、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の非水電解質二次電池を作製した。

【0065】

[過放電耐性の評価]

以上のようにして作製した非水電解質二次電池について、同様の過放電試験を行った。その結果を表 2 に示す。

30

【0066】

【表 2】

区 分	正 極			活 物 質			過 放 電 耐 性		
	リチウム遷移金属複合酸化物		平均放電電圧 (V)	混合比率 (A : B)		初期容量 (mAh)	過放電後容量 (mAh)	容量維持率 (%)	
	A	B		A	B				
実施例 4	LiCoO ₂	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	3.948	3.827	0.121	1890	1480	78.3	
実施例 5						1890	1750	92.6	
実施例 1						1890	1780	94.2	
実施例 6						1870	1770	94.7	
実施例 7						1850	1790	96.8	
実施例 8						1710	1660	97.1	

【 0 0 6 7 】

表 2 の結果より、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 B の混合比率が 4 % 未満である場合は、過放電耐性が低下し、50 % を超えると初期容量が低下する傾向が認められ、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 B の混合比率は 4 % 以上 50 % 以下であることが好ましいこ

10

20

30

40

50

とが確認された。

【 0 0 6 8 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明してきたように、本発明によれば、リチウム、コバルトを主成分とする第1のリチウム遷移金属複合酸化物と、この複合酸化物の平均放電電圧よりも0.05V以上低い平均放電電圧を有する第2のリチウム遷移金属複合酸化物を含有することとしたため、高容量で過放電耐性に優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を実現することができる正極活物質、及びこの正極活物質を用いたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供することができる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

10

【 図 1 】 本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池の一例を示す断面図である。

【 図 2 】 帯状正極の構造を示す斜視図である。

【 図 3 】 図1のA-A線で切断した巻回電極体を示す断面図である。

【 図 4 】 巻回電極体の他の例を示す断面図である。

【 図 5 】 巻回電極体の他の例を示す断面図である。

【 図 6 】 巻回電極体の更に他の例を示す断面図である。

【 図 7 】 巻回電極体の他の例を示す断面図である。

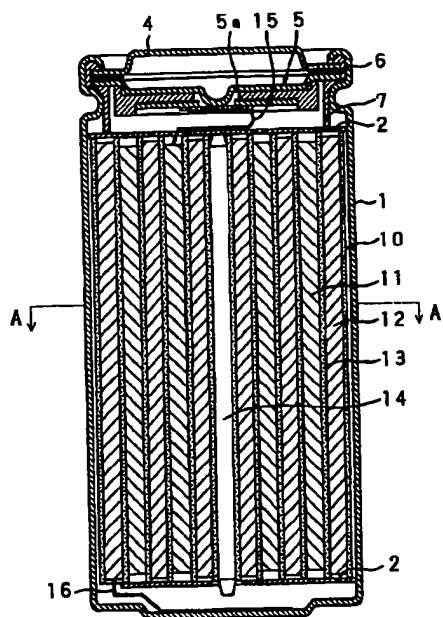
【 符 号 の 説 明 】

- 1 電池缶
- 2 絶縁板
- 4 電池蓋
- 5 安全弁
- 5 a ディスク板
- 6 感熱抵抗素子
- 7 ガスケット
- 1 0 巻回電極体
- 1 1 正極
- 1 1 a 正極集電体
- 1 1 b 正極合剤層（外側）
- 1 1 c 正極合剤層（内側）
- 1 2 負極
- 1 2 a 負極集電体
- 1 2 b 負極合剤層（外側）
- 1 2 c 負極合剤層（内側）
- 1 3 セパレータ
- 1 4 センターピン
- 1 5 正極リード
- 1 6 負極リード

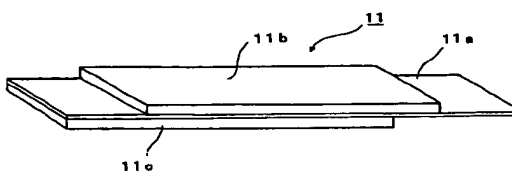
20

30

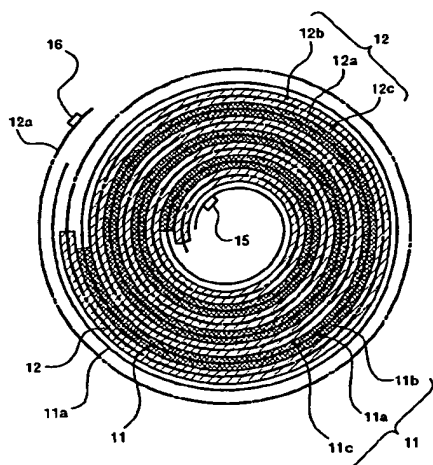
【図 1】



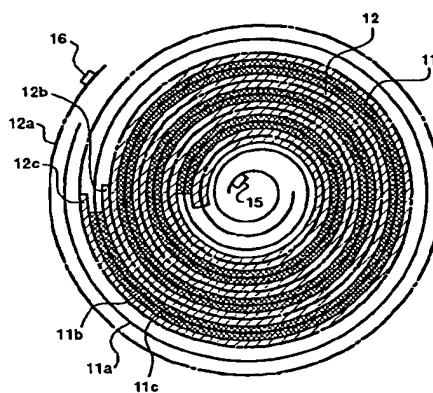
【図 2】



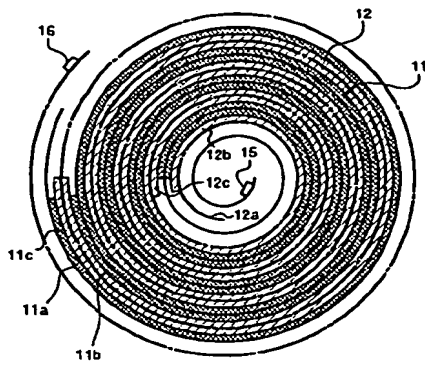
【図 3】



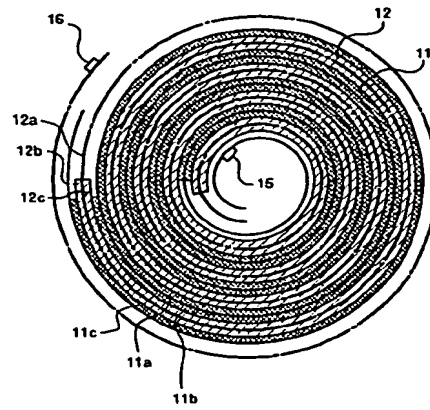
【図 4】



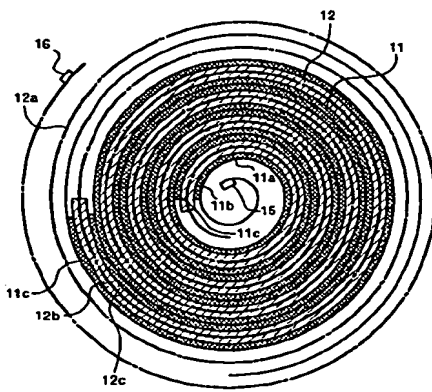
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 隆史

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AK19 AL02 AL06 AL07 AL08 AL12 AL16
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ14 DJ17 EJ04
EJ12 HJ01 HJ17 HJ18
5H050 AA04 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CA29 CB02 CB07 CB08
CB09 CB12 CB20 EA09 EA24 FA19 HA01 HA17 HA18